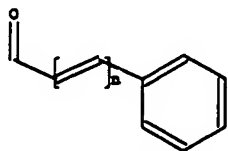


Material with improved short-wavelength ultraviolet absorption - obtd. by coating substrates with absorber cpds. contg. conjugated phenyl-ethenyl-carbonyl units, by plasma-enhanced chemical vapour deposition

C97-017852

Addnl. Data: RAEUCHLE E, PETASCH W, CHRIST R, HEYWANG U

Material with improved absorption in the UV range, obtd. by depositing organic cpd(s). (A) contg. a structural element of formula (I) onto a substrate material (B) by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD).



(I)

A(8-A3) E(10-F2A2) F(3-C7, 5-A6B)

n = 0 or 1.

**USE**

For the prodn. of films, fibres, paper, car windscreens and sunglasses (claimed).

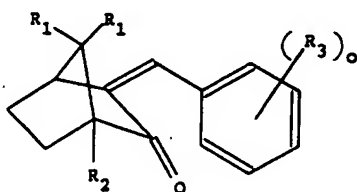
**ADVANTAGE**

Enables the prodn. of materials with good absorption in the short-wavelength UV range.

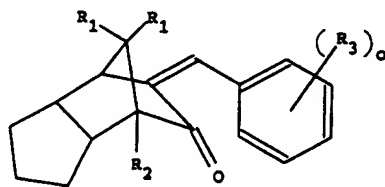
**PREFERRED COMPOUNDS**

Pref. cpds. (A) have formulae (i)-(vi)

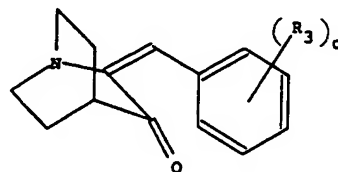
DE 19522865-A+



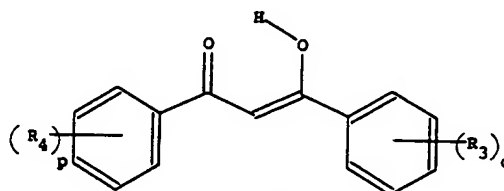
(i)



(ii)

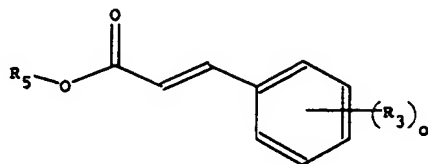


(iii)

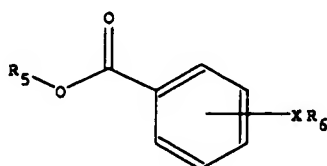


(vi)

DE 19522865-A+/1



(v)



(vi)

R1 = H or Me;

R2 = H, Me or -CH2SO3H;

R3, R4 = 1-12C linear or branched alkyl or alkoxy;

R5 = 1-12C linear or branched alkyl, or homo-menthyl;

R6 = H or 1-12C linear or branched alkyl;

X = O or NR6;

o, p = 0, 1, 2, 3, 4 or 5.

Cpds. (A) have absorption max. in the range 200-350 nm.

**PREFERRED MATERIAL**

The material has a UV transparency of 0.5-35% at 290-320 nm, and is based on a substrate consisting of polyalkylene, polycarbonate, polyester, polystyrene or PVC. Pref. the material is a multilayer system contg. (a) an adhesion-improving layer on the substrate material, (b) a barrier layer to protect the UV absorber, (c) a layer of UV absorber as above and (d) a corrosion protection layer.

**PREFERRED PROCESS**

The PECVD process is carried out in the presence of an

DE 19522865-A+/2

BEST AVAILABLE COPY

oligosiloxane, the plasma being generated at a pressure of not more than 10 mbar by means of microwave energy. Cpd. (A) are fed into the plasma process from an evaporator.

**EXAMPLE**

Polyethylene film was placed in a plasma chamber and coated with homomenthyl salicylate by the PECVD process at 0.05 mbar in the presence of hexamethyldisiloxane and oxygen, to form a UV-absorbing layer with a thickness of 200 nm.

The coated film showed a strong absorption peak at a wavelength of 305 nm; conventional material showed no peaks below 400 nm.

(ME)  
(9pp1712DwgNo.0/2)

DE 19522865-A/3

BEST AVAILABLE COPY



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 22 865 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**B 32 B 33/00**  
C 23 C 18/00  
C 23 C 18/50  
F 21 V 9/08  
G 02 B 1/10

⑲ Aktenzeichen: 195 22 865.0  
⑳ Anmeldetag: 23. 8. 95  
㉑ Offenlegungstag: 2. 1. 97

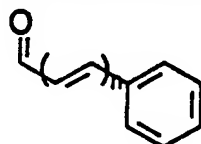
DE 195 22 865 A 1

⑦① Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:  
Räuchle, Eberhard, Dr., 71688 Remseck, DE;  
Petasch, Wolfgang, 71691 Freiberg, DE; Christ,  
Rainer, Dr., 60596 Frankfurt, DE; Heywang, Ulrich,  
Dr., 64289 Darmstadt, DE

⑤④ Material mit verbesserter UV Absorption

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Material mit verbesserter Absorption im ultravioletten Bereich, welches dadurch erhältlich ist, daß man mindestens eine organische Verbindung, welche ein Strukturelement der allgemeinen Formel I,



(I)

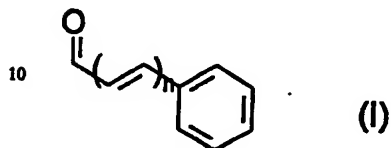
worin n 0 oder 1 bedeutet,  
aufweist, mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens ("plasma-enhanced chemical vapor deposition") auf einem Trägermaterial abscheidet.

DE 195 22 865 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Material mit verbesserter Absorption im ultravioletten Bereich, welches dadurch erhältlich ist, daß man mindestens eine organische Verbindung, welche ein Strukturelement der allgemeinen Formel I,



15 worin n 0 oder 1 bedeutet, aufweist, mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens ("plasma-enhanced chemical vapor deposition") auf einem Trägermaterial abscheidet.

Das Aufbringen von dünnen Schichten zum Schutz von UV-empfindlichen Materialien erfolgt vorteilhaft im Plasma. Vor allem in Niederdruckplasmen können unter Verwendung geeigneter Monomere vielseitige chemische Reaktionen erzielt werden, die bei der Abscheidung von dünnen Filmen auf Substraten zu gewünschten Funktionen auf der Substratoberfläche führen. Als besonders günstig erweist es sich hierbei gasförmige oder leicht zu verdampfende Ausgangsstoffe (Monomere) einzusetzen.

Die Ausgangsstoffe müssen dabei so beschaffen sein, daß sie durch den Prozeß der Plasmapolymerisation einerseits ein dichtes Polymer bilden, andererseits das für die erwünschte Wirkung verantwortliche Strukturelement nicht zerstört wird.

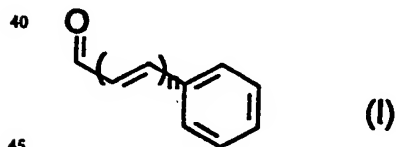
Die europäische Patentanmeldung EP 0455 551-A beschreibt ein UV-absorbierendes Polycarbonatsubstrat, bei welchem mehrere Schichten einer Siliciumverbindung in einem PECVD-Verfahren aufgebracht werden.

In der JP 6-025448-A wird vorgeschlagen ein Benzotriazol-Derivat in einem PECVD-Verfahren auf einem Polyethylenfilm aufzupolymerisieren. Die dabei erhaltene Folie weist lediglich eine UV-Absorption im langwelligen Bereich ( $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$ ) auf.

Das Problem der vorliegenden Erfindung bestand dagegen in der Bereitstellung von Substraten, welche im kurzwelligen Bereich UV-Strahlen absorbieren.

Dieses Problem wurde erfindungsgemäß gelöst durch Aufbringen einer Verbindung, welche ein Strukturelement der Formel I aufweist, auf ein Trägermaterial mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens.

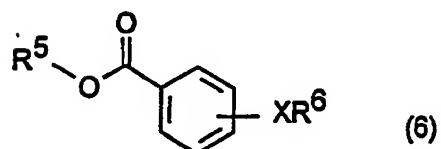
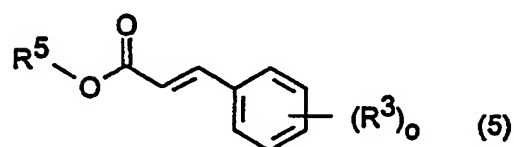
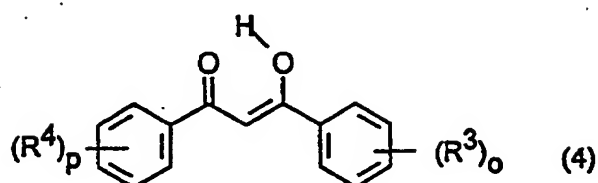
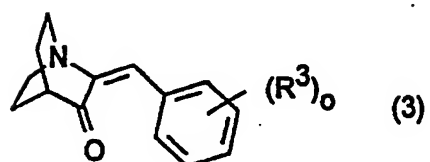
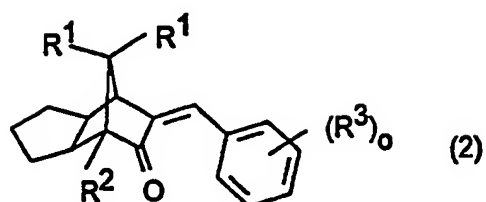
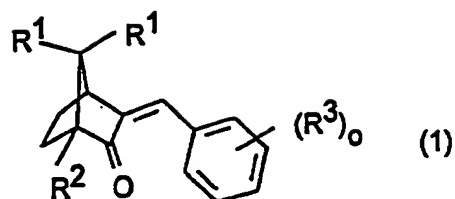
35 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Material mit verbesserter Absorption im ultravioletten Bereich, welches dadurch erhältlich ist, daß man mindestens eine organische Verbindung, welche ein Strukturelement der allgemeinen Formel I,



worin n 0 oder 1 bedeutet, aufweist, mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens auf einem Trägermaterial abscheidet.

Bevorzugte Ausführungsformen sind:

50 Materialien erhältlich durch Abscheiden von mindestens einer Verbindung ausgewählt aus den Formeln (1) bis (6),



worin

$R^1$  jeweils für H oder  $\text{CH}_3$  steht,

$R^2$  für H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  steht,

$R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen stehen,

$R^5$  für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Homomenthylrest steht,

$R^6$  für H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen steht,

X für O oder  $\text{NR}^6$  steht, und

o und p jeweils 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 bedeuten.

Besonders bevorzugte Verbindungen dieses Typs sind:  
 Octyldimethyl-p-Aminobenzoessäureester (Octyldimethyl-PABA/Eusolex 6007®), Homomenthylsalicylat, 4-Methylbenzylidenecampher (Eusolex 6300®) und 4-Methoxy-4'-tert-butyldibenzoylmethan.

Besonders bevorzugt sind Materialien, wobei man die PECVD-Abscheidung in Gegenwart eines Oligosiloxans. Bevorzugte Oligosiloxane sind Hexaalkyldisiloxane, vorzugsweise Hexamethyldisiloxan (HMDSO). In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das PECVD-Verfahren in Gegenwart von Sauerstoff oder Wasserstoff durchgeführt, wobei das Verhältnis Sauerstoff bzw. Wasserstoff zu dem Oligosiloxan zwischen 100 : 1 und 5 : 1, insbesondere etwa bei 10 : 1 liegt. HMDSO ist unter Normalbedingungen flüssig, verdampft aber unter den Reaktionsbedingungen sehr leicht. Während eine O<sub>2</sub>/HMDSO-Mischung zu hydrophilen Polymerschichten führt, ergibt eine H<sub>2</sub>/HMDSO-Mischung hydrophobe Polymerschichten.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht darin, das erfindungsgemäße Material gegen Umwelteinflüsse zu schützen. Gerade organische Substanzen mit Strukturelementen der Formel I können sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff sein und schnell altern. Dieses Problem wurde erfindungsgemäß gelöst durch Aufbringen einer zusätzlichen Korrosionsschutzschicht auf das erfindungsgemäße Material mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Material in Form eines Mehrschichtensystems umfassend folgende Schichten:

- eine auf das Trägermaterial aufgebrachte haftungsverbessernde erste Schicht,
- eine eingelagerte Barrierschicht zum Schutz des UV absorbierenden Materials,
- eine Schicht bestehend aus UV absorbierendem Material gemäß der vorangehenden Ansprüche, und
- eine Korrosionsschutzschicht.

Die Forderung nach einer guten Haftung der UV absorbierenden Schicht wird in diesem Mehrschichtensystem durch eine "Taperung" erreicht, d. h. durch einen Schichtaufbau, bei dem am Substrat beginnend, zunächst eine gut haftende Schicht abgeschieden wird, die dann graduell in die chemische Struktur der UV absorbierenden Schicht übergeht.

Vorzugsweise wird bei Substraten mit Polyethylenstruktur durch Plasmapolymersation eines Alkans, vorzugsweise Methan, zunächst eine dem Ausgangssubstrat chemisch ähnliche Schicht aufgetragen, wodurch eine sehr gute Haftung erzielt wird.

Zur Unterdrückung von Diffusionsvorgängen zwischen dem Substrat und der UV absorbierenden Schicht kann zwischen diese beiden Schichten eine Barrierschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird hierzu eine Schicht aus fluorierten Alkanen durch Plasmapolymersation aufgetragen. Besonders bevorzugt sind Perfluoralkane mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Tetrafluormethan.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind:

- a) Materialien, wobei die organische Verbindung ein Absorptionsmaximum in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 350 nm aufweist.
- b) Materialien, welche eine UV-Durchlässigkeit von 0,5 bis 35% bei einer Wellenlänge von 290 bis 320 nm aufweisen.
- c) Materialien, wobei das polymere Trägermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylen, Polycarbonat, Polyester, Polystyrol und Polyvinylchlorid.
- d) Materialien, wobei das verwendete Plasma bei einem Druck von  $\leq 10$  mbar, insbesondere bei etwa  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar durch Einspeisung elektrischer Energie in Form von Mikrowellen erzeugt wird.
- e) Materialien, wobei die organische Verbindung, welche ein Strukturelement der Formel I aufweist, in den Plasmaprozeß aus einem Verdampfer eingeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Materials zur Herstellung von Folien, Fasern, Papier, Automobilscheiben und Sonnenbrillen.

Durch die erfindungsgemäßen Materialien kann eine Vielzahl von Gebrauchsgegenständen, z. B. Kunststoffe, Gläser, Textilien, Papier, Lacke, optische und elektronische Bauteile gegen UV-Strahlung geschützt werden.

In den Fig. 1 und 2 ist die Intensität der UV-Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge verschiedener erfindungsgemäßer Materialien im Vergleich mit einem herkömmlichen Material (jeweils Kurve (c)) dargestellt:

Fig. 1: Mit Homomenthylsalicylat beschichtete Polyethylenfolie;

Kurve (a): In Gegenwart von Sauerstoff und HMDSO;

Kurve (b): In Gegenwart von Wasserstoff und HMDSO;

Fig. 2: Mit Octyldimethyl-p-aminobenzoessäureester beschichtete Polyethylenfolie;

Kurve (a): In Gegenwart von Sauerstoff und HMDSO;

Kurve (b): In Gegenwart von Wasserstoff und HMDSO.

Die nachfolgenden Beispiele dienen lediglich zur Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1

In einer Plasmakammer wird eine Polyethylenfolie mit Homomenthylsalicylat in Gegenwart von HMDSO und Sauerstoff bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens umgesetzt. Man erhält eine UV absorbierende Folie ( $\lambda_{\max} = 305$  nm), wobei die Schichtdicke der UV absorbierenden Schicht bei etwa 200 nm liegt. Der entsprechende UV-Transmissionsverlauf ist in Fig. 1, Kurve (a) dargestellt.

## Beispiel 2

In einer Plasmakammer wird eine Polyethylenfolie mit Homomenthylsalicylat in Gegenwart von HMDSO und Wasserstoff bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens umgesetzt. Man erhält eine UV absorbierende Folie ( $\lambda_{\max} = 310$  nm), wobei die Schichtdicke der UV absorbierenden Schicht bei etwa 200 nm liegt. Der entsprechende UV-Transmissionsverlauf ist in Fig. 1, Kurve (b) dargestellt.

## Beispiel 3

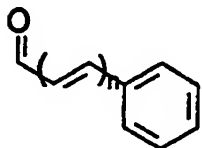
In einer Plasmakammer wird eine Polyethylenfolie mit Octyldimethyl-PABA in Gegenwart von HMDSO und Sauerstoff bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens umgesetzt. Man erhält eine UV absorbierende Folie ( $\lambda_{\max} = 300$  nm), wobei die Schichtdicke der UV absorbierenden Schicht bei etwa 200 nm liegt. Der entsprechende UV-Transmissionsverlauf ist in Fig. 2, Kurve (a) dargestellt.

## Beispiel 4

In einer Plasmakammer wird eine Polyethylenfolie mit Octyldimethyl-PABA in Gegenwart von HMDSO und Wasserstoff bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens umgesetzt. Man erhält eine UV absorbierende Folie ( $\lambda_{\max} = 290-310$  nm), wobei die Schichtdicke der UV absorbierenden Schicht bei etwa 200 nm liegt. Der entsprechende UV-Transmissionsverlauf ist in Fig. 2, Kurve (b) dargestellt.

## Patentansprüche

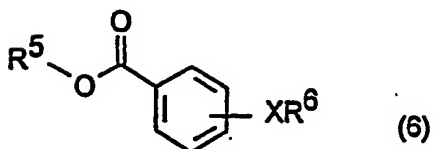
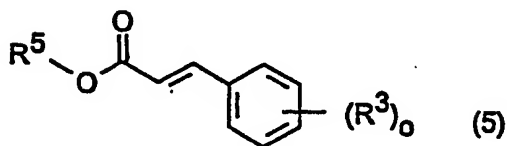
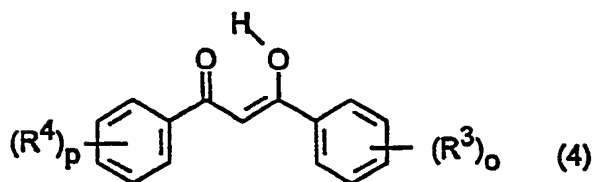
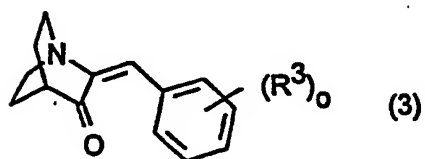
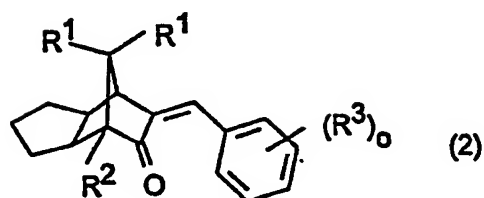
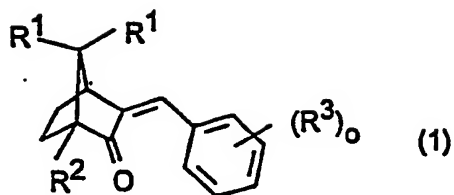
1. Material mit verbesserter Absorption im ultravioletten Bereich erhältlich durch Abscheidung mindestens einer organischen Verbindung, welche ein Strukturelement der allgemeinen Formel I,



(I)

worin n 0 oder 1 bedeutet, aufweist, mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens auf einem Trägermaterial.

2. Material nach Anspruch 1 erhältlich durch Abscheiden von mindestens einer Verbindung ausgewählt aus den Formeln (1) bis (6),



35

worin

R¹ jeweils für H oder CH₃ steht,

R² für H, CH₃ oder CH₂-SO₃H steht,

R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen stehen,

R⁵ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Homomenthylrest steht,

R⁶ für H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen steht,

X für O oder NR⁶ steht, und

o und p jeweils 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 bedeuten.



3. Material, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die PECVD-Abscheidung in Gegenwart eines Oligosiloxans durchführt.
4. Material in Form eines Mehrschichtensystems umfassend folgende Schichten:
- eine auf das Trägermaterial aufgebrachte haftungsverbessernde erste Schicht,
  - eine eingelagerte Barrierschicht zum Schutz des UV absorbierenden Materials,
  - eine Schicht bestehend aus UV absorbierendem Material gemäß der vorangehenden Ansprüche, und
  - eine Korrosionsschutzschicht.
5. Material, nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die organische Verbindung ein Absorptionsmaximum in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 350 nm aufweist.
6. Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine UV-Durchlässigkeit von 0,5 bis 35% bei einer Wellenlänge von 290 bis 320 nm aufweist.
7. Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Trägermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylen, Polycarbonat, Polyester, Polystyrol und Polyvinylchlorid.
8. Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Plasma bei einem Druck von  $\leq 10$  mbar durch Einspeisung elektrischer Energie in Form von Mikrowellen erzeugt wird.
9. Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, die organische Verbindung, welche ein Strukturelement der Formel I aufweist, in den Plasmaprozeß aus einem Verdampfer eingeführt wird.
10. Verwendung des Materials nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von Folien, Fasern, Papier Automobilscheiben und Sonnenbrillen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

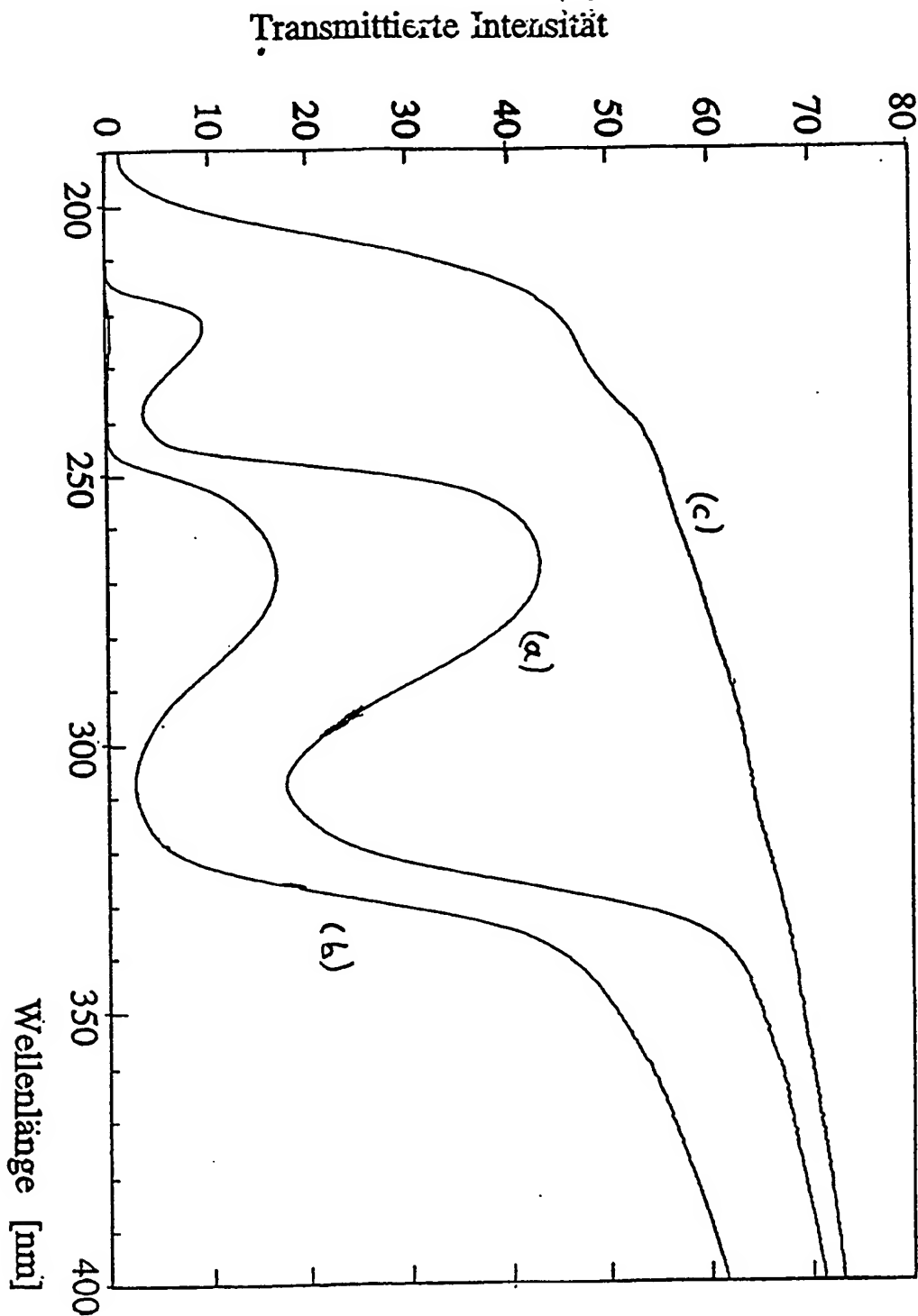


Fig. 1

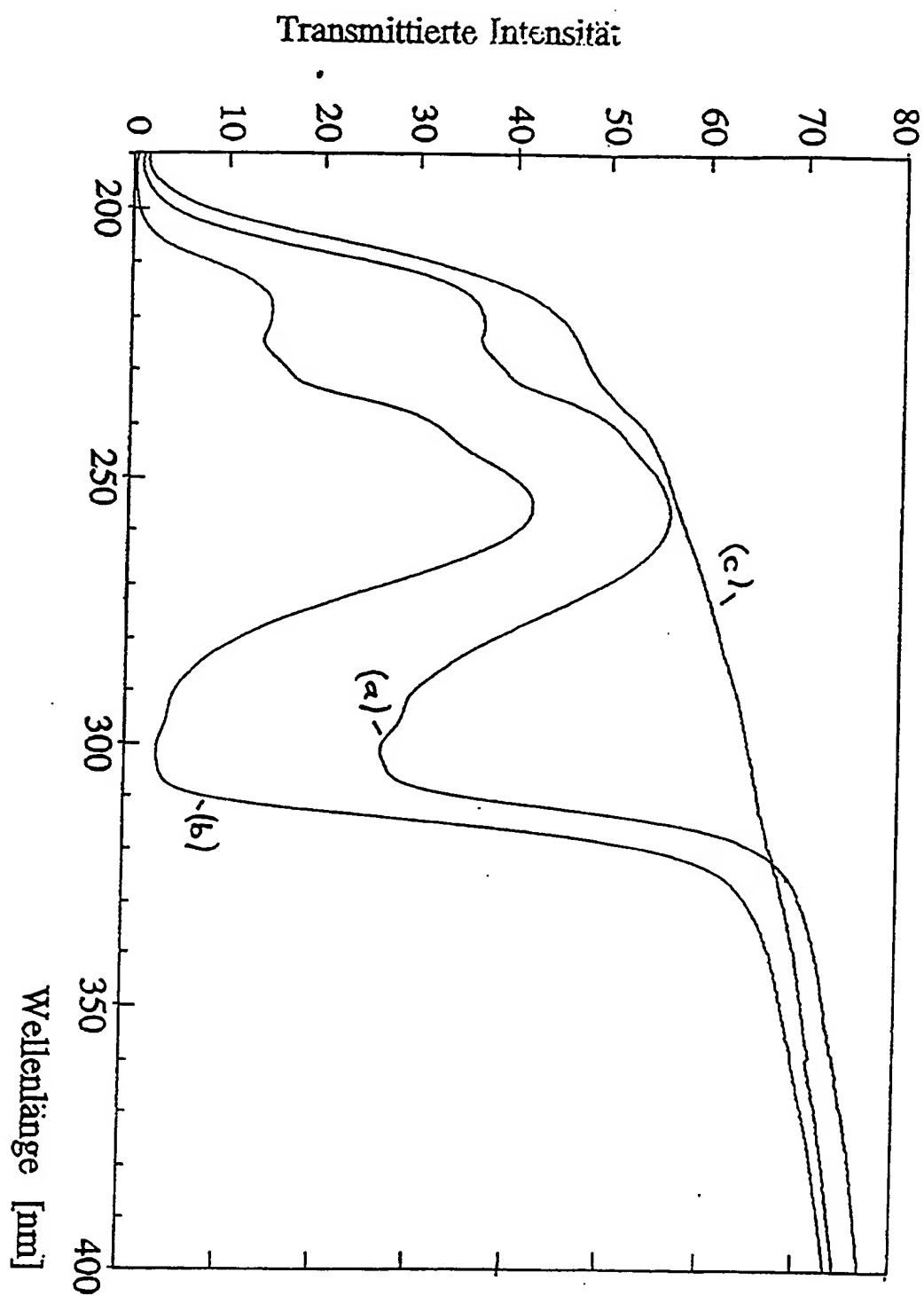


Fig. 2